

Данный процесс позволяет синтезировать ряд 2,4-дизамещенных пирролов, которые являются интермедиатами в синтезе биологически активных структур, из обычных и коммерчески доступных исходных веществ с хорошими выходами. Оказалось, что процесс осуществляется только при использовании сильного основания, такого как *t*-BuOK, а проведение реакции при низких температурах (0 °C) приводит к увеличению выхода целевых продуктов. Описанный метод прост в исполнении, протекает в один этап, не требует дополнительных катализаторов и имеет широкую область распространения.

** Данное исследование было частично финансировано РФФИ (проект № 20-33-70074).*

УДК 547.785.1

**Ю. П. Зарубин, В. Ю. Алексеев,
И. Н. Алексеев, П. П. Пурыгин**

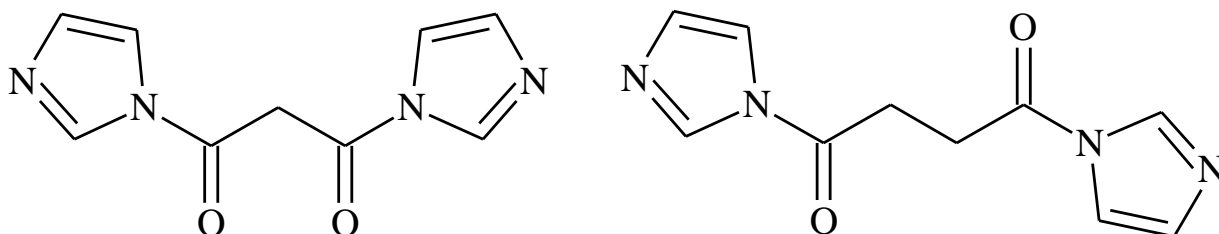
*Самарский национальный исследовательский университет
им. академика С. П. Королева,
Естественнонаучный институт,
кафедра неорганической химии,
443086, Россия, г. Самара, ул. Московское шоссе, 34,
yurzarubin@mail.ru*

ВОЗМОЖНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЗОЛИДОВ МАЛОНОВОЙ И ЯНТАРНОЙ КИСЛОТ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ И ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ АГЕНТАМИ

Ключевые слова: малоновая, янтарная, кислоты, имидазолиды, реакционная способность.

Азолиды янтарной и малоновой кислот могут применяться для синтезов различных производных органических и природных соединений в качестве бифункциональных реагентов [1]. Учитывая, что эти дикарбоновые кислоты являются естественными метаболитами в живых организмах, становится актуальной задача теоретического и экспериментального исследования реакционной способности различных азолидов малоновой и янтарной кислот в реакциях с нуклеофильными и электрофильными реагентами для получения веществ с разнообразными видами биологической активности.

Исследования возможной реакционной способности имидазолидов малоновой [2] и янтарной [3] кислот проводились в 2 этапа. Сначала методами молекулярной механики силового поля определялись наиболее устойчивые конформеры этих молекул, а потом методом DFT проводился их квантово-химический расчет и расчет молекулярных поверхностей нуклеофильной и электрофильной восприимчивости к соответствующим агентам.



В программе SCIGRESS 3.1.4 были созданы структуры исследуемых молекул. В программе Spartan'10 1.1.0 были рассчитаны наиболее устойчивые конформации молекул с использованием молекулярно-механического силового поля MMFF. В программе SCIGRESS 3.1.4 с использованием метода DGauss DFT B88-PW91 проводился расчет молекулярных поверхностей нуклеофильной и электрофильной восприимчивостей молекул имидазолидов малоновой и янтарной кислот.

Взаимная ориентация C=O-групп характеризуется значениями торсионного угла O-C---C'-O' в области $\pm 90^\circ$, что связано со взаимным электростатическим отталкиванием атомов кислорода карбонильных групп и стерическими препятствиями, создаваемыми азольными фрагментами, поэтому не наблюдаются значения торсионного угла O-C---C'-O' близкие к $\pm 180^\circ$.

Для молекул имидазолидов малоновой и янтарной кислот результаты расчетов поверхностей нуклеофильной и электрофильной восприимчивости приведены на рис. 1 и 2.

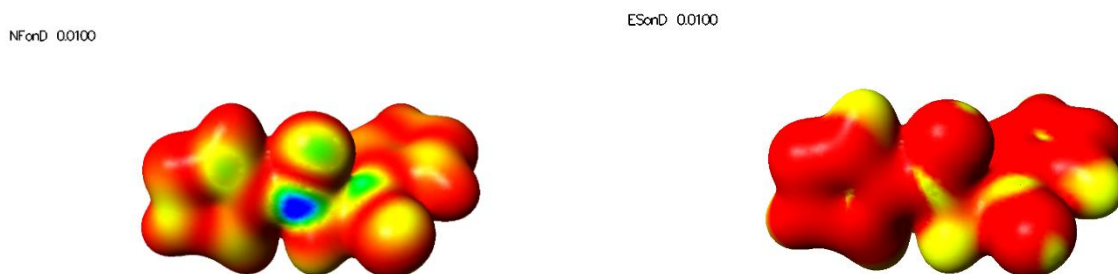


Рисунок 1. Рассчитанные поверхности нуклеофильной и электрофильной восприимчивости для молекул 1,1'-малонилди(имидазола)

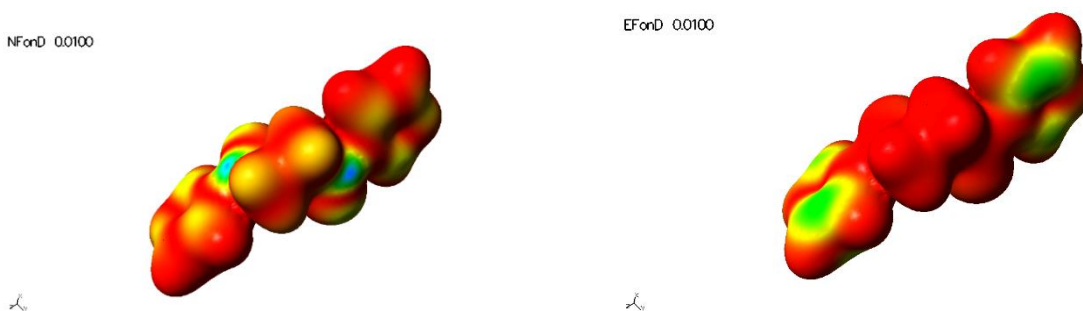


Рисунок 2. Рассчитанные поверхности нуклеофильной и электрофильной восприимчивости для молекул 1,1'-сукцинилди(имидазола)

Атомы углерода карбонильных групп (синий или голубой цвет) являются центрами нуклеофильной восприимчивости, которые легко атакуются различными нуклеофилами с образованием производных соответствующих дикарбоновых кислот [1]. Атомы азота N³ с неподеленными электронными парами в имидазольных фрагментах должны являться центрами электрофильной восприимчивости, которые могут реагировать с различными электрофилами, в частности с н-алкилбромидами [4]. Но областей на атомах N³, окрашенных в зеленый или желто-зеленый цвет, в расчетах не наблюдается, что может свидетельствовать о пониженной реакционной способности этих атомов азота в реакциях с электрофильными агентами.

Список литературы

1. Staab H. A., Bauer H., Schneider K. M.. Azolides in Organic Synthesis and Biochemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. 502 p.
2. Пурьгин П. П., Алексеев В. Ю., Агапова Е. А. и др. // Бутлеровские сообщения. 2019. Т. 58, № 6. С. 49–54.
3. Пурьгин П. П., Алексеев В. Ю., Алексеев И. Н. и др. // Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 54, № 6. С. 111–115.
4. Aiad I., Emam D., El-Deeb A. et al. // J. Surfact. Deterg. 2013. Vol. 16. P. 927–935.

УДК 544.47

М. Г. Игнатишина, Р. Н. Шахмаев, В. В. Зорин

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
650062, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1,
biochem@rusoil.net

СТЕРЕОДИВЕРГЕНТНЫЙ СИНТЕЗ 2-АЛКИНИЛ БУТА-1,3-ДИЕНОВ

Ключевые слова: кросс-сочетание, 2-алкинил бута-1,3-диены, стереодивергентный синтез, винилгалогениды.